

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Patentschrift
10 DE 37 06 852 C 2

51 Int. Cl.⁸:
C 08 F 20/34
C 08 F 20/60
C 08 F 2/50
C 08 F 4/04

21 Aktenzeichen n: P 37 06 852.0-44
22 Anmeldetag: 4. 3. 87
43 Offenlegungstag: 8. 10. 87
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 23. 5. 96

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

30 Unionspriorität: 32 33 31
04.04.86 JP P 78921/86

73 Patentinhaber:
Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Kyoto, JP

74 Vertreter:
Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

72 Erfinder:
Yada, Akira, Kusatsu, Shiga, JP; Matsumoto,
Shusaku, Kyoto, JP; Kawamori, Yoshihiro, Joyo,
Kyoto, JP; Adachi, Yoshitugu, Kyoto, JP; Hatakawa,
Yoshio, Osaka, JP

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 41 78 221

54 Verfahren zur Herstellung von kationischen Acrylpolymeren mit hohem Molekulargewicht durch
Photopolymerisation

57 Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen, wasserlöslichen Acrylpolymeren mit einem hohen Molekulargewicht und geringem Restmonomergehalt, das umfaßt die kontinuierliche Zuführung einer wäßrigen Monomerlösung auf Basis eines kationischen Acrylat-Monomers, die im wesentlichen frei von gelöstem Sauerstoff ist, in Form einer dünnen Schicht auf einen sich bewegenden Träger in einer Atmosphäre, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, das Bestrahlen der Schicht aus der wäßrigen Monomerlösung auf dem sich bewegenden Träger mit ultravioletten Strahlen, die kontinuierliche Abnahme des gebildeten Polymergels in Form einer Folie von dem sich bewegenden Träger und das Zerkleinern der Polymerfolie zur Herstellung der Polymerteilchen, dadurch gekennzeichnet, daß man
a) eine 50 bis 80gew.-%ige wäßrige Lösung eines kationischen Acrylat-Monomers oder einer Mischung desselben mit mindestens einem wasserlöslichen Vinylmonomer, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Acrylamid, Methacrylamid, ihren Derivaten, ethlenisch ungesättigten Carbonsäuren, ihren Alkalimetall- oder Amine Salzen und ethylenisch ungesättigten Sulfonsäuren und ihren Salzen, mischt mit 0,0025 bis 0,6 Gew.-% eines Azoguanyl-Photopolymerisationsinitiators und 0,0005 bis 0,03 Gew.-% eines anderen üblichen Photopolymerisationsinitiators, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomers, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem anderen üblichen Photopolymerisationsinitiator und dem Azoguanyl-Photopolymerisationsinitiator 1/5 bis 1/20 beträgt, und

b) die wäßrige Monomerlösung in Form einer Schicht mit einer Dicke von 3 bis 18 mm kontinuierlich auf den sich bewegenden Träger aufbringt und die Schicht aus der wäßrigen Monomerlösung auf dem sich bewegenden Träger mit ultravioletten Strahlen in mindestens zwei Stufen bestrahlt zur Herstellung eines Polymers in Form einer Folie bei einer Temperatur von nicht mehr als 100°C, wobei die Bedingungen für die Bestrahlung der ersten Stufe sind: eine Wellenlänge von 300 bis 450 nm, eine Bestrahlungsdauer von 30 bis 60 min und eine Bestrahlungsintensität von 10 bis 15 W/m², und die Bedingungen für die Bestrahlung der zweiten Stufe sind: eine Wellenlänge von 300 bis 450 nm, eine Bestrahlungsdauer von 30 bis 60 min und eine Bestrahlungsintensität von 20 bis 30 W/m².

DE 37 06 852 C 2

DE 37 06 852 C 2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen wasserlöslichen Polymeren mit hohem Molekulargewicht, das eine ausgezeichnete Wasserlöslichkeit und eine einheitliche Teilchengröße aufweist, durch Photopolymerisation.

Wasserlösliche Acrylpolymeren, insbesondere Acrylamidpolymeren, werden in großem Umfang als Papierverleimungsmittel, Viskositäts-Builders, Abwasserbehandlungsmittel, Ausfällungsmittel für Erz verwendet. Insbesondere die Verwendung als Ausflockungsmittel für verschiedene industrielle Abwässer nimmt in den letzten Jahren ständig zu als Gegenmaßnahme gegen die Umweltverschmutzung. Es wird allgemein angenommen, daß die für die Verwendung als Ausflockungsmittel erforderlichen Eigenschaften von wasserlöslichen Polymeren proportional zu ihrem Molekulargewicht sind.

Wasserlösliche Acrylpolymeren wurden bisher hergestellt durch Polymerisation in Masse, Polymerisation in Suspension, Polymerisation in Emulsion oder Polymerisation in Lösung. Im allgemeinen wurden bisher als Ausflockungsmittel verwendbare Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht durch Polymerisation einer wäßrigen Lösung eines Monomeren hergestellt.

Polymerisationsverfahren, in denen keine Wärmeenergie angewendet wird, sind ein Verfahren, bei dem Lichtenergie, wie z. B. ultraviolette Strahlen oder sichtbare Strahlen, verwendet werden, ein Verfahren, bei dem Strahlungsenergie verwendet wird, ein Verfahren, bei dem die Polymerisation unter hohem Druck durchgeführt wird. So ist beispielsweise in der JP Kokai Nr. 2 094/1971 ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Polymeren beschrieben, bei dem man eine wäßrige Lösung eines ethylenisch ungesättigten Monomeren einer Strahlungspolymerisation unterwirft.

Die durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisation neigt jedoch zur Bildung eines Polymeren, das reich an einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur ist, insbesondere eines in Wasser unlöslichen Polymeren, weil ihre Energie sehr hoch ist und die Polymerisation mit einer hohen Geschwindigkeit fortschreitet, wodurch das Auftreten einer Pfropfpolymerisation beschleunigt wird. Auch wenn ein Polymeres mit einer geringen Netzwerkstruktur erhalten wird, ist das Molekulargewicht sehr niedrig und das Polymere ist für Verwendungszwecke, für die ein hohes Molekulargewicht erforderlich ist, wie z. B. als Ausflockungsmittel, nicht geeignet. Die derzeitige Situation ist daher die, daß die durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisation aus den oben angegebenen Gründen für die Herstellung von wasserlöslichen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht in industriellem Maßstab kaum angewendet wird.

Andererseits bietet die durch Licht oder Strahlung initiierte Polymerisation den Vorteil, daß die Polymerisation mit sehr hoher Geschwindigkeit fortschreitet. So wird beispielsweise im Falle der Polymerisation einer wäßrigen Lösung eines Monomeren, der ein üblicher Polymerisationsinhibitor, jedoch in einer größeren Menge einverleibt wird, die Polymerisation durch Wärmeenergie nicht leicht initiiert, sondern kann innerhalb eines sehr kurzen Zeitraums durch Bestrahlung mit Licht initiiert werden. Insbesondere im Hinblick auf die leichte Verfügbarkeit einer Lichtenergiequelle bei geringen Kosten ist die Ausnutzung der Lichtenergie bei der industriellen Herstellung von wasserlöslichen Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht erwünscht.

Die durch Licht initiierte Polymerisation bietet auch einige Vorteile im Vergleich zu den konventionellen Polymerisationsverfahren, in denen Wärmeenergie verwendet wird. So wird beispielsweise, da die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr hoch ist, die Polymerisationszeit deutlich abgekürzt und daher wird die Produktivität verbessert. Im Hinblick auf die Toxizität der Monomeren, die in jüngster Zeit Aufmerksamkeit gefunden hat, führt eine hohe Umwandlung der Monomeren zu einer Verringerung der Umweltverschmutzung. Auch vom Standpunkt der Installationen her betrachtet bietet sie Vorteile, da die Installationen (Vorrichtungen bzw. Geräte) kompakt gestaltet werden können, da eine kontinuierliche Polymerisation innerhalb einer kurzen Zeit möglich ist.

Die Entwicklung einer Technik, die eine Verbesserung der durch Licht initiierten Polymerisation mit sich bringt, um die Bildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur zu kontrollieren oder zu verhindern, und die darüber hinaus Polymere mit einem hohen Molekulargewicht liefern kann, wäre daher ein großer Beitrag zum industriellen Fortschritt.

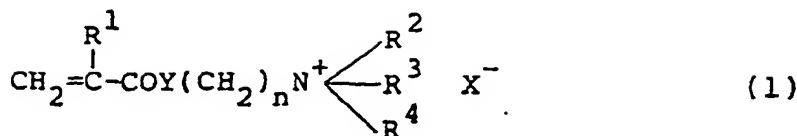
Aus der Patentschrift US-A-4 178 221 ist ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Acrylpolymeren bekannt, bei dem eine wäßrige Lösung, die ein Acrylmonomer und einen Photopolymerisationsinitiator enthält und im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, kontinuierlich in Form einer dünnen Schicht auf einen Träger aufgebracht wird, dann einer zweistufigen Behandlung mit UV-Strahlung unterworfen und danach in Form einer erstarrten Schicht von dem Träger heruntergenommen wird. Bei dem bekannten Verfahren werden übliche Initiatoren verwendet.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Acrylpolymeren, die ein sehr hohes Molekulargewicht aufweisen und darüber hinaus eine ausgezeichnete Löslichkeit in Wasser besitzen, mit einer guten Produktivität unter Anwendung einer Photopolymerisationstechnik in einem industriellen Maßstab zur Verfügung zu stellen. Ziel der Erfindung ist es ferner, ein Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Pulvers eines Polymeren mit einem hohen Molekulargewicht mit einer einheitlichen Teilchengröße und einer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit zur Verfügung zu stellen.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen wasserlöslichen Acrylpolymeren mit einem hohen Molekulargewicht, das im Patentanspruch 1 gekennzeichnet ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders gut für die Herstellung von wasserlöslichen kationischen Acrylpolymeren.

Die kationischen Polymeren umfassen ein Homopolymeres eines kationischen Vinylmonomeren mit der nachstehend angegebenen Formel (1) und ein Copolymeres aus dem kationischen Monomeren (1) und anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren:



worin bedeuten:

R¹ ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe,

R² und R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,

R⁴ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,

Y — O — oder — NH —,

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

X⁻ ein Anion, wie z. B. ein Halogen-, Alkylsulfat-, Phosphorsäure- oder Essigsäureion.

Beispiele für das kationische Monomere (1) sind beispielsweise β-Acryloyloxyethyltrimethylammoniumsalze (wie z. B. das Chlorid oder Sulfat), β-Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumsalze, β-Methacryloyloxyethyl-dimethylammoniumsalze mit Säuren, wie Salzsäure, Essigsäure und Schwefelsäure, wasserlösliche Salze von N,N-Dimethylamino-n-propylacrylamid, N,N-Dimethylaminoethylacrylamid, N,N-Dimethylamino-n-propylmethacrylamid oder N,N-Dimethylaminoethylmethacrylamid. Die kationischen Monomeren (1) können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden.

Beispiele für die anderen wasserlöslichen Vinylmonomeren, die erfindungsgemäß verwendbar sind, sind beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid und ihre Derivate, eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure, wie Acrylsäure oder der Methacrylsäure, deren Alkalimetallsalz oder Aminsatz, eine ethylenisch ungesättigte Sulfonsäure, wie Acrylamid-2-methylpropan-sulfonsäure oder Vinylsulfonsäure, deren Salze.

Bei der Herstellung der kationischen Polymeren kann ein hydrophobes Monomeres verwendet werden, so lange das gebildete Polymere in Wasser löslich ist. Beispiele für das hydrophobe Monomere sind ein Acryl- oder Methacrylsäureester, wie z. B. ein Alkylacrylat oder -methacrylat, ein Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat oder ein Aminoalkylacrylat oder -methacrylat, Acrylnitril, Styrol, Chlorstyrol, Vinylacetat.

Die Konzentration des Monomeren oder der Monomeren in der wäßrigen Monomerlösung, die photopolymerisiert werden soll, beträgt 50 bis 80 Gew.-%. Der pH-Wert der wäßrigen Monomerlösung beträgt 4 bis 7. Bei einer Erhöhung der Monomerkonzentration kann leicht eine Vernetzungsreaktion auftreten, die zur Bildung einer dreidimensionalen Netzwerkstruktur führt. Polymere, die in Wasser vollständig löslich sind, weisen im allgemeinen einen niedrigen Polymerisationsgrad auf. Durch eine Reihe von spezifischen Stufen gemäß der vorliegenden Erfindung können jedoch Polymere hergestellt werden, die ein sehr hohes Molekulargewicht aufweisen und darüber hinaus einen solchen Grad von Wasserlöslichkeit behalten, daß sie als Ausflockungsmittel verwendbar sind. Besonders bevorzugt beträgt die Monomerkonzentration 60 bis 70 Gew.-%, vom Standpunkt der Aufrechterhaltung einer hohen Qualität der Polymeren aus betrachtet, die in Form eines Pulvers durch Pulverisieren von Polymergelen erhalten werden.

Die Bildung von wasserunlöslichen Polymeren durch Vernetzung kann verhindert werden durch Zugabe eines oberflächenaktiven Mittels zu einer wäßrigen Lösung der Monomeren, so daß Polymere mit einem hohen Molekulargewicht und einer guten Wasserlöslichkeit erhalten werden können. Außerdem erleichtert die Verwendung eines oberflächenaktiven Mittels die Herausnahme der Polymeren aus einer Polymerisationsvorrichtung. Es ist auch wirksam in bezug auf die Herabsetzung der Klebrigkeit, wodurch eine Adhäsion der Polymereteilchen aneinander verhindert werden kann. Nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sind bevorzugt. Beispiele für nicht-ionische oberflächenaktive Mittel sind ein Polyoxyethylenalkylphenylether, ein Polyoxyethylendistyrylphenylether, ein Polyoxyethylenalkylether, ein Polyethylenglykolfettsäureester, ein Polyoxyethylensorbitanfettsäureester. Die oberflächenaktiven Mittel können allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet werden.

Das oberflächenaktive Mittel wird in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das oder die verwendeten Monomeren, eingesetzt. Wenn die Menge des oberflächenaktiven Mittels weniger als 0,001 Gew.-% beträgt, werden die obengenannten Effekte nicht erreicht, und wenn die Menge mehr als 1 Gew.-% beträgt, kann das oberflächenaktive Mittel als Kettenübertragungsmittel fungieren, so daß das Molekulargewicht der gebildeten Polymeren deutlich sinkt und keine Polymeren mit dem gewünschten hohen Molekulargewicht erhalten werden.

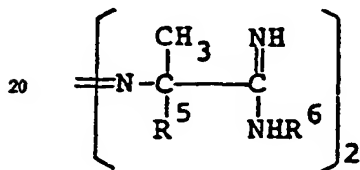
Das oberflächenaktive Mittel kann in Kombination mit mindestens einer weiteren Verbindung verwendet werden, die ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem Hypophosphit, einer Harnstoffverbindung und einem aliphatischen tertiären Amin, zum Zwecke der weiteren Verbesserung der Wasserlöslichkeit der gebildeten Polymeren, nämlich zur Verhinderung einer Vernetzungsreaktion während der Polymerisation und zur Verhinderung von intermolekularen und intramolekularen Vernetzungsreaktionen während der Pulverisierung und Trocknung des Polymergels. Die Kombination aus dem oberflächenaktiven Mittel und der weiteren Verbindung kann willkürlich gewählt werden. Die Menge des Hypophosphits wird vorzugsweise in dem Bereich von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oder der verwendeten Monomeren, gewählt. Im Hinblick auf das aliphatische tertiäre Amin und die Harnstoffverbindung wird die Menge ebenfalls vorzugsweise in dem Bereich von 0,001 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des oder der verwendeten Monomeren, gewählt.

Die Menge des in der wäßrigen Monomerlösung gelösten Sauerstoffs und die Menge des in der Gasphase der Polymerisationsatmosphäre vorhandenen Sauerstoffs sollte soweit wie möglich gesenkt werden, weil sie einen

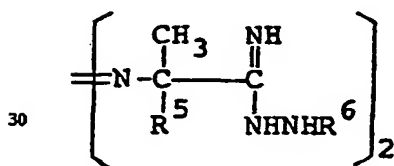
nachteiligen Einfluß auf die Polymerisationsreaktion ausüben. Die Entfernung des Sauerstoffs kann nach den bekannten Verfahren erreicht werden, beispielsweise durch Einleiten eines Inertgases, wie Stickstoffgas oder Kohlendioxidgas, in eine wäßrige Monomerlösung oder durch Einschließen des Inertgases in oder Einleiten desselben in eine Polymerisationskammer. Die Menge des gelösten Sauerstoffs muß vor Durchführung der Polymerisation auf höchstens 1 mg/l verringert werden. Wenn die Menge des gelösten Sauerstoffs mehr als 1 mg/l beträgt, bleibt nicht-umgesetztes Monomeres zurück und der Polymerisationsgrad wird nicht erhöht. Aus dem gleichen Grund muß die Sauerstoffkonzentration in der Polymerisationsatmosphäre bei nicht mehr als 1 Vol.-% gehalten werden.

Die für die Photopolymerisation verwendeten UV-Strahlen werden erhalten aus den üblicherweise verfügbaren Lichtquellen. Die bevorzugte Wellenlänge der UV-Strahlen ist 300 bis 450 nm.

Erfindungsgemäß wird eine Kombination aus einem spezifischen Photopolymerisationsinitiator und einem anderen üblichen Photopolymerisationsinitiator verwendet. Mindestens einer der üblichen Photopolymerisationsinitiatoren (A) wird mit mindestens einem der Azoguanyl-Photopolymerisationsinitiatoren (B) der nachstehend angegebenen Formeln und Mineralsäuresalzen derselben gleichmäßig gemischt und die Mischung der wäßrigen Monomerlösung zugesetzt:



und



worin bedeuten:

R⁵ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und

R⁶ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, eine Arylgruppe oder eine Allylgruppe.

Beispiele für den üblichen Photoinitiator (A) sind Benzophenon, Benzoin, ein Benzoinalkylether, wie -methylether oder -butylether, Anthrachinon, ein Acetophenon-Initiator, Benzil, ein Thioxanthon-Initiator. Beispiele für den Azoguanylphotoinitiator (B) sind 2,2'-Azobis(2-amidinopropan), 2,2'-Azobis-(2-N-phenylaminoamidinopropan) und ihre Mineralsäuresalze.

Das Mischungsverhältnis zwischen dem Photoinitiator (A) und dem Azoguanyl-Photoinitiator (B) beträgt 1/5 bis 1/20 (bezogen auf das Gewicht), vorzugsweise 1/10 bis 1/15 (bezogen auf das Gewicht). Der Photoinitiator (A) wird außerdem in einer Menge von 0,0005 bis 0,03 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des oder der verwendeten Monomeren, eingesetzt. Der Azoguanyl-Photoinitiator (B) wird in einer Menge von 0,0025 bis 0,6 Gew.-%, vorzugsweise von 0,005 bis 0,45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des oder der verwendeten Monomeren, eingesetzt.

Ein spezieller Effekt, der gemäß dem Stand der Technik nicht erzielt werden kann, wird erhalten durch Verwendung eines solchen spezifischen gemischten Photoinitiators bei der obengenannten Photopolymerisation. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können daher durch Verwendung der Mischung der Photoinitiatoren (A) und (B) wasserlösliche Polymere mit einem hohen Molekulargewicht hergestellt werden, deren Eigenviskosität (Intrinsic-Viskosität) $[\eta]$ 12 bis 17 dl/g (gemessen in einer 1 N wäßrigen NaCl-Lösung bei 30°C) beträgt, verglichen mit der alleinigen Verwendung des Initiators (A) oder (B).

Die Photopolymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Polymerisation kontinuierlich auf einem sich bewegenden Träger, beispielsweise einem endlosen Band, durchgeführt. In der Regel ist der sich bewegende Träger in einer Polymerisationskammer angeordnet. Eine wäßrige Monomerlösung kann einer Polymerisation in Form von Tröpfchen oder unter Bildung eines Polymerisationsprodukts in Form einer Masse oder eines Blocks unterworfen werden, vorzugsweise wird die Monomerlösung jedoch in Form einer Schicht mit einer Dicke von 3 bis 18 mm auf einen sich bewegenden Träger aufgebracht und auf dem sich bewegenden Träger polymerisiert. Zur Abführung der Reaktionswärme wird vorzugsweise ein Polymerisationsbehälter oder ein sich bewegender Träger während der Polymerisation mit Wasser gekühlt. Die Polymerisation wird in der Regel bei einer Temperatur von nicht mehr als 100°C, vorzugsweise bei nicht mehr als 60°C, durchgeführt.

Die wäßrige Monomerlösung wird mit UV-Strahlen bestrahlt. Im allgemeinen ist die Rate bzw. Geschwindigkeit der Polymerisation um so höher, je höher die Intensität des Lichtes ist, das Molekulargewicht der gebildeten Polymeren ist jedoch um so niedriger. Auch die Bestrahlungsdauer zum Zeitpunkt der Polymerisation steht in enger Beziehung zur Intensität der UV-Strahlen. Daher sollten die Lichtintensität und die Bestrahlungsdauer

entsprechend dem gewünschten Polymerisationsgrad ausgewählt werden. Zur Erzielung der gewünschten Polymeren mit hohem Molekulargewicht ist die Auswahl der Bestrahlungsbedingungen wichtig. Erfindungsgemäß wird die Bestrahlung der wäßrigen Monomerlösung mit UV-Strahlen in mindestens zwei Stufen durchgeführt. In der ersten Stufe wird die wäßrige Monomerlösung mit ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von 300 bis 450 nm 30 bis 60, vorzugsweise 30 bis 40 Minuten lang, bestrahlt zur Erzielung einer Bestrahlungsintensität von 10 bis 15 W/m² auf der Oberfläche der wäßrigen Monomerlösung. In der zweiten Stufe wird die wäßrige Monomerlösung dann mit UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 300 bis 450 nm 30 bis 60, vorzugsweise 30 bis 40 Minuten lang, bestrahlt zur Erzielung einer Bestrahlungsintensität von 20 bis 30 W/m², vorzugsweise von 20 bis 25 W/m². 5

Durch die mehrstufige Bestrahlung wird die Erhöhung des Molekulargewichtes, das durch die kombinierte Verwendung der Photoinitiatoren (A) und (B) entsteht, beschleunigt, wodurch die Herstellung der gewünschten Polymeren mit hohem Molekulargewicht erleichtert wird. 10

Die unter den obengenannten Bedingungen hergestellten Polymeren werden in Form eines wäßrigen Gels erhalten. Das Polymergel wird aus einem Polymerisationsgefäß oder einer Polymerisationskammer herausgenommen. Die wasserlöslichen Polymeren sind im wesentlichen sehr klebrig. Da ein oberflächenaktives Mittel erfindungsgemäß zur Herabsetzung der Klebrigkeit verwendet wird, können die gebildeten Polymeren jedoch leicht aus dem Behälter oder von dem sich bewegenden Träger entfernt werden. Insbesondere im Falle der Durchführung der Polymerisation auf einem sich bewegenden Band kann das Polymergel in Form einer Folie kontinuierlich von dem Band abgezogen werden. 15

Das Abziehen der gebildeten Polymeren kann noch dadurch erleichtert werden, daß man die Oberfläche des sich bewegenden Trägers, z. B. eines Bandes, mit einem Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymeren überzieht. Auch durch die Verwendung eines Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymer-Überzugfilms, dessen rückwärtige Oberfläche, die mit dem sich bewegenden Träger in Kontakt steht, metallisiert ist, wird die Photopolymerisation beschleunigt, weil die Bestrahlung mit UV-Strahlen wirksamer durchgeführt werden kann. 20

Das aus dem Polymerisationsbehälter entnommene Polymergel oder die von dem sich bewegenden Träger kontinuierlich abgezogene Folie wird an der Luft mit UV-Strahlen mit einer Wellenlänge von 200 bis 600 nm in einer Intensität von 1000 bis 2000 W/m² auf der Polymergeloberfläche für eine verhältnismäßig kurze Zeit, nämlich 1 bis 6 Minuten lang, vorzugsweise 1 bis 3 Minuten lang, weiter bestrahlt, wodurch nicht-umgesetzte Monomere, die in dem Polymergel vorhanden sind, innerhalb einer kurzen Zeit auf einen ausreichend niedrigen Wert herabgesetzt werden können. Die durch die Bestrahlung erzeugte Wärme trägt ebenfalls zur Verringerung des Gehaltes an nicht-umgesetzten Monomeren bei, da die Temperatur des Polymergels auf beispielsweise 80 bis 110°C ansteigt. Der Anstieg der Polymergелtemperatur führt zu keinen Problemen, weil das Polymergel innerhalb einer kurzen Zeit mit kalter Luft gekühlt werden kann, bevor das Polymergel mittels einer Brech- oder Pulverisiervorrichtung zerkleinert wird. Er ist eher vorteilhaft insofern, als das in dem Oberflächenbereich des Polymergels vorhandene Wasser verringert und dadurch verhindert wird, daß die beim Pulverisieren im feuchten Zustand erhaltenen Polymergelstücke oder -teilchen aneinander kleben. Auch wird durch die Bestrahlung in dieser Stufe keine Vernetzung hervorgerufen, die zu einer Herabsetzung der Wasserlöslichkeit des Polymeren führen würde. Die Wasserlöslichkeit der Polymeren wird daher nicht beeinträchtigt, vorzugsweise sollte jedoch eine Bestrahlung von mehr als 6 Minuten vermieden werden, weil dadurch eine Verfärbung des Polymergels und auch eine übermäßige Herabsetzung des Molekulargewichtes der Polymeren hervorgerufen wird. 25 30 35 40

Da das Polymere in Form eines Gels vorliegt, das hart oder elastisch und nicht fließfähig ist, muß es für einen sehr langen Zeitraum bei hohen Temperaturen stehengelassen werden, wenn das massive oder folienartige Polymergel einer Trocknung unterworfen wird, ohne es mechanisch zu pulverisieren. Die Folge davon ist, daß das Molekulargewicht abnimmt oder eine Vernetzung auftritt als Folge des Erhitzens beim Trocknen, was zu einer deutlichen Herabsetzung des Handelswertes der Produkte führt. Es wird daher allgemein ein Verfahren angewendet, bei dem nach dem groben Pulverisieren des massiven oder folienartigen Polymergels zu Teilchen mittels irgendeiner mechanischen Einrichtung Wasser aus den Teilchen durch Wärmetrocknung entfernt wird. Erfindungsgemäß kann das Polymergel nach bekannten Verfahren zu trockenen Teilchen verarbeitet werden. Bei einem allgemein angewendeten Trocknungsverfahren wird das Polymergel mittels eines Extruders in Streifenform überführt und dann durch Erhitzen getrocknet. Die Verwendung des Extruders ist jedoch nicht immer zufriedenstellend, insbesondere dann nicht, wenn das Polymergel sehr hart ist, weil die Reibung an der Wandoberfläche des Extruders groß ist, wodurch nicht nur der Wirkungsgrad der Vorrichtung verringert wird, sondern auch das Polymergel selbst als Folge der Reibungswärme oder der mechanischen Kräfte beeinträchtigt wird und das Molekulargewicht als Folge der Zerteilung der Moleküle sinkt. 45 50

Erfindungsgemäß wird das Polymergel vorzugsweise unter Verwendung spezieller Schneidevorrichtungen, wie z. B. eines Brechers oder eines Pulverisators, fein zerteilt. 55

Das Polymergel wird zuerst mittels einer spezifischen Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ im feuchten Zustand in kleine Stücke geschnitten. Das Polymergel wird in die Schneidevorrichtung von ihrem oberen Abschnitt her eingeführt und zu Streifen mit einer Breite von 3 bis 18 mm mittels eines Walzenpaares zerschnitten, die in eine Vielzahl von ringförmigen Vorsprüngen oder Rillen in vorgegebenen Abständen auf ihren Oberflächen aufweisen und sich in unterschiedlicher Richtung zueinander drehen, wobei sie miteinander in Eingriff stehen. Wenn das folienartige Polymergel kontinuierlich aus einem Ende eines sich bewegenden Trägers, wie z. B. eines endlosen Bandes, entnommen und kontinuierlich der Walzenschneidevorrichtung zugeführt wird, ist es möglich, das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich durchzuführen und dementsprechend den Produktionswirkungsgrad zu erhöhen. Die Polymergelstreifen werden dann zu Stücken, vorzugsweise zu kubischen Stücken mit einer Seitenlänge von 3 bis 18 mm, zerschnitten durch eine Kombination aus einer festen Klinge, die sich in axialer Richtung der Walzenschneidevorrichtung über mindestens die volle Breite der Polymergelfolie erstreckt, und einer Rotationsschneidevorrichtung, die einen drehbaren zylindrischen Körper enthält, auf dessen 60 65

Umfang sich mindestens eine in axialer Richtung erstreckende Klinge befindet.

Wenn das Polymergel mittels der Walzenschneidevorrichtung zu Stücken zerschnitten wird, ist es wichtig, die Polymerkonzentration, das heißt mit anderen Worten, den Wassergehalt, des Polymergels einzustellen. Die Polymerkonzentration wird bei 50 bis 85 Gew.-% gehalten. Wenn die Polymerkonzentration unterhalb des obengenannten Bereiches liegt, ist es schwierig, es zu den gewünschten kubischen Stücken zu zerschneiden. Wenn die Polymerkonzentration oberhalb des Bereiches liegt, ist das Gel sehr hart und ein kontinuierliches Zerschneiden wird schwierig aufgrund der hohen Belastung, der die Vorrichtung ausgesetzt ist. Es ist auch wichtig, die Polymerkonzentration innerhalb des obengenannten Bereiches zu halten, um die Wasserlöslichkeit beizubehalten und eine Abnahme des Molekulargewichtes zu verhindern.

Die so erhaltenen kubischen Polymergelstücke werden in feuchtem Zustand mittels einer Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zu Teilchen mit einer Teilchengröße von 0,3 bis 3 mm pulverisiert. Zu diesem Zeitpunkt wird die Polymerkonzentration des Gels innerhalb des Bereiches von 50 bis 85 Gew.-% gehalten.

Die Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ umfaßt ein Gehäuse, mindestens eine vertikal fixierte Klinge, die in dem Gehäuse in vertikaler Richtung angeordnet ist, eine Rotationsklinge, die drehbar und vertikal und so angeordnet ist, daß ein Raum zwischen ihr und der festen Klinge entsteht, und ein Gitter bzw. Sieb, das so angeordnet ist, daß es einen Teil der Wände einer Schneidekammer bildet, aus der die pulverisierten Gelteilchen entnommen werden. Die kubischen Stücke werden beispielsweise dem oberen Abschnitt des Gehäuses zugeführt und mittels der feststehenden Klinge und der rotierenden Klinge in der Schneidekammer, die durch das Gitter bzw. Sieb und einen Teil der Wände des Gehäuses gebildet wird, pulverisiert und durch die Öffnungen des Gitters bzw. Siebs entnommen. Das wesentliche Merkmal des Aufbaus der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ besteht darin, daß die Verweilzeit für die Pulverisierung durch Einstellung des Raumes zwischen der Schneide der sich drehenden Klinge und der Schneide der festen Klinge, die um die sich drehende Klinge herum angeordnet ist, und durch Änderung der Größe der Öffnungen des Gitters bzw. des Siebs sowie ferner durch Installierung einer Vielzahl der Schneidevorrichtungen vom vertikalen Typ in Reihe hintereinander gesteuert werden kann, indem man nämlich das Polymergel zweimal oder mehrmals durch die Schneidevorrichtung hindurchführt, wodurch eine Pulverisierung zu feinen Teilchen mit beispielsweise einem Durchmesser von weniger als 1 mm durchgeführt werden kann. Darüber hinaus entsteht ein gewünschter Effekt insofern, als die Form bzw. Gestalt der so erhaltenen feinen Teilchen mit einer Teilchengröße von weniger als 1 mm etwa kugelförmig ist. Das Pulverisierungsverfahren für Polymergele unter Verwendung einer Pulverisiervorrichtung mit einem solchen Aufbau ist bisher nicht bekannt.

Die Pulverisierung mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ wird vorzugsweise in Stufen durchgeführt. Wenn die zerschnittenen Stücke eines Polymergels beispielsweise mittels der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ pulverisiert werden, der mit einem Gitter bzw. Sieb mit einem Öffnungsdurchmesser von 3 mm ausgestattet ist, erhält man in der ersten Stufe Gelteilchen mit einer einheitlichen Teilchengröße von nicht mehr als etwa 3 mm. Die Gelteilchen werden dann pulverisiert mittels der Schneidevorrichtung mit einem Gitter bzw. Sieb von 2 mm und anschließend mittels einer Schneidevorrichtung mit einem Gitter bzw. einem Sieb von 1 mm, so daß abgerundete feine Teilchen mit einer Teilchengröße von nicht mehr als etwa 1 mm erhalten werden. Entsprechend kann ein feinteiliges Polymergel mit der gewünschten Teilchengröße erhalten werden durch geeignete Auswahl des Gitters bzw. Siebs entsprechend der gewünschten Teilchengröße.

Bei der vorstehend beschriebenen Pulverisierungstechnik entsteht kaum Staub, weil das Polymergel im feuchten Zustand einer Pulverisierung unterworfen wird, und auch die Teilchengrößenverteilung ist sehr eng. Daher sind die üblicherweise angewendeten Verfahren, nämlich die Stufen zum Trocknen eines Polymergels und die nachfolgende Pulverisierung, woran sich eine Klassierung oder ein Sieben anschließt, nicht erforderlich.

Eines der Merkmale der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß ein Polymergel, das Wasser in großen Mengen enthält, pulverisiert wird, ohne es vor der Pulverisierung zu trocknen. Ein feinteiliges hochmolekulares Acrylpolymeres mit einer ausgezeichneten Wasserlöslichkeit und einer einheitlichen Teilchengröße kann nur erhalten werden, wenn eine solche Pulverisierungstechnik angewendet wird.

Beim Zerschneiden zu verhältnismäßig großen Stücken und beim anschließenden Pulverisieren zu feinen Teilchen wird die Temperatur des Polymergels vorzugsweise so niedrig wie möglich gehalten, um den Wirkungsgrad zu erhöhen und um zu verhindern, daß die Stücke oder feinen Teilchen aneinander kleben. Dies kann beispielsweise dadurch erreicht werden, daß man das Kühlen in der Polymerisationsstufe in ausreichender Weise durchführt oder daß man das gebildete Polymergel mit kalter Luft vor dem Zerschneiden mittels der Schneidevorrichtung vom Walzentyp zwangsweise kühlt. Vorzugsweise wird das Polymergel bei einer Temperatur von 20 bis 40°C, insbesondere von nicht mehr als 30°C, gehalten.

Polyethylenglycol, ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel oder ein anionisches oberflächenaktives Mittel kann der Schneidevorrichtung vom Walzen-Typ oder der Schneidevorrichtung vom vertikalen Typ zugesetzt werden oder auf die Oberflächen der zerschnittenen kubischen Gelstücke, je nach Bedarf aufgebracht werden, um zu verhindern, daß die kubischen Stücke oder feinen Teilchen aneinander kleben.

Das so erhaltene feinteilige Polymergel wird auf bekannte Weise getrocknet, beispielsweise durch Heißlufttrocknung oder durch Durchflusstrocknung auf einem Band, wobei ein Polymergelpulver mit einem Wassergehalt von nicht mehr als 10 Gew.-% erhalten wird.

In den nachfolgenden Beispielen sind alle Prozentsätze, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht bezogen.

Beispiele 1 bis 4

Ein Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymerfilm mit darauf abgeschiedenem Aluminium wurde an der Oberfläche eines endlosen Bandes aus rostfreiem Stahl mit einer Breite von 450 mm und einer wirksamen Länge von

3000 mm so befestigt, daß die metallisierte Oberfläche mit der Bandoberfläche in Kontakt stand.

Das endlose Band wurde in einer mit Stickstoffgas gefüllten Kammer angeordnet, um die Sauerstoffkonzentration bei nicht mehr als 1 Vol.-% zu halten, während Sprüheinrichtungen so angeordnet waren, daß heißes oder kaltes Wasser auf die Rückseite des endlosen Bandes aufgesprüht werden konnte. Das endlose Band wurde mit einer Geschwindigkeit von 50 mm/min bewegt und Wasser von 15°C von hinten auf das Band aufgesprüht. Oberhalb des endlosen Bandes waren Niederdruck-Quecksilberlampen als UV-Strahlungsquelle angeordnet, so daß in der ersten Hälfte des Bandes eine Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 300 bis 410 mµm mit einer Intensität von 15 W/m² an der Bandoberfläche erfolgte, während im restlichen Abschnitt von 1500 mm des Bandes die Bestrahlung mit einer Intensität von 25 W/m² erfolgte. mµm bedeutet Millimicron.

Es wurde eine wäßrige Monomerlösung hergestellt durch Mischen der nachstehend angegebenen Komponenten und Einstellen des Gesamtgewichtes auf 40 kg mit entionisiertem Wasser und des pH-Wertes auf 5.

Beispiel	Komponenten	Menge (g)	
1 und 4	Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (Feststoffgehalt 80%) Polyoxyethylen-distyryl-Phenylether (HLB) Konzentration 0,05%)	37 500 15	
2	Acrylamid (Feststoffgehalt 15%) Methacryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (Feststoffgehalt 80%) Polyoxyethylen-distyryl-Phenylether (HLB 12) (Konzentration 0,05%) Natriumhypophosphit (Konzentration 0,001%)	4728 34 545 15 0,3	20
3	Acrylamid (Feststoffgehalt 50%) Acryloyloxyethyltrimethylammoniumchlorid (Feststoffgehalt 80%) Polyoxyethylen-distyryl-Phenylether (HLB 12) (Konzentration 0,05%) Natriumhypophosphit (Konzentration 0,001%)	5041 34 349 15 0,3	25

Etwa 40 Liter der wäßrigen Monomerlösung wurden mit Stickstoffgas entgast, um den Gehalt an gelöstem Sauerstoff auf unter 1 mg/l zu senken, und dann kontinuierlich in einer Rate von 13,5 l/h dem Anfang des sich bewegenden Bandes zugeführt. Gleichzeitig wurde eine 5%ige Methanollösung des Photoinitiators, wie er in der Tabelle 1 (Beispiel 1), in der Tabelle 2 (Beispiel 2), in der Tabelle 3 (Beispiel 3) und in der Tabelle 4 (Beispiel 4) angegeben ist, aus einem 5 l-Tank, der mit einem Rührer ausgestattet und oberhalb des Bandes installiert war, der zugeführten Monomerlösung zugesetzt, um eine gleichmäßige Durchmischung der beiden Lösungen zu erreichen; dann wurde die Polymerisation durch Bestrahlung durchgeführt. Die Zuführungsraten der Photoinitiator-Lösung betrugen 34,4 g/h in Beispiel 1 und 4, 16,74 g/h in Beispiel 2 und 20,25 g/h in Beispiel 3.

Unter den obengenannten Bedingungen betrug die Zeit, innerhalb der die Monomerlösung der Polymerisation auf dem sich bewegenden Band unterworfen wurde, 60 Minuten und die Dicke der Monomerlösungsschicht auf dem Band betrug etwa 10 mm.

Am anderen Ende des Bandes wurde 60 Minuten nach Beginn der Zuführung der wäßrigen Monomerlösung ein Polymergel in Form einer Folie mit einer Dicke von etwa 10 mm erhalten. Die gebildete Polymerfolie lag in einem solchen Zustand vor, daß sie mit menschlicher Kraft leicht von der Bandoberfläche abgezogen werden konnte, und es war eine kontinuierliche Polymerisation für etwa 3 Stunden möglich. Die Temperatur des erhaltenen Polymergels betrug 20°C.

Die von dem Ende des endlosen Bandes kontinuierlich abgezogene Polymergelfolie wurde entnommen und dem Licht einer Hochdruck-Quecksilberlampe einer Wellenlänge von 200 bis 600 mµm etwa 2 Minuten lang an der Luft ausgesetzt zur Erzielung einer Bestrahlungsintensität von 1900 W/m². Die Oberflächentemperatur der Polymergelfolie stieg durch die Bestrahlung auf etwa 80°C. Danach wurde die Polymergelfolie sofort gekühlt durch Aufblasen von kalter Luft von 15°C und einer Walzen-Schneidevorrichtung mit einem Aufbau, wie er vorstehend beschrieben worden ist, zugeführt, um sie zu kubischen Polymergelstücken einer Größe von 3 × 5 × 10 mm zu zerschneiden.

Die kubischen Stücke wurden dann mittels einer vertikalen Schneidevorrichtung mit einem Aufbau, wie er oben beschrieben worden ist, und unter Verwendung eines Gitters bzw. Siebs mit einem Öffnungsdurchmesser von etwa 3 mm pulverisiert, wobei kalte Luft von etwa 15°C durch die Kammer der Schneidevorrichtung hindurchgeleitet wurde, und anschließend wurde mittels der vertikalen Schneidevorrichtungen unter Verwendung eines Gitters bzw. Siebs von etwa 2 mm und eines Gitters bzw. Siebs mit einem Öffnungsdurchmesser von etwa 1 mm in der genannten Reihenfolge pulverisiert zur Erzielung eines feinteiligen Polymergels mit einer einheitlichen Teilchengröße von etwa 1 mm.

Die erhaltenen Gelteilchen wurden dann unter Verwendung eines Durchlauf-Bandrockners etwa 13 Minuten lang bei 80°C getrocknet, wobei man ein Polymerpulver mit einem Wassergehalt von höchstens 10% und mit einer Teilchengröße von etwa 0,9 mm im Durchmesser erhielt.

Die erhaltenen Polymerpulver enthielten kein wasserunlösliches Material.

Die Eigenviskosität (Intrinsic-Viskosität) der Polymerpulver in einer 1 N NaCl-Lösung bei 30°C ist in den Tabellen 1, 2, 3 und 4 angegeben, in denen die in Klammern angegebenen Werte die Photoinitiatormenge, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, darstellen.

Bei den Versuchen A und B handelt es sich jeweils um Vergleichsversuche, die Beispiele C sind erfindungsge-
mäß.

Tabelle 1

Beispiel 1	1-A	1-B	1-C
5 Benzoylisopropylether (g)	4,95 (0,0165%)	—	0,45 (0,0015%)
2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid (g)	—	4,95 (0,0165%)	4,5 (0,015%)
10 Methanol (g)	94,05	94,05	94,05
5%ige Methanollösung (g)	99,0	99,0	99,0
Intrinsic-Viskosität (dl/g)	8,1	9,0	12,6

Tabelle 2

Beispiel 2	2-A	2-B	2-C
20 Benzoylisopropylether (g)	2,48 (0,0083%)	—	0,248 (0,0008%)
2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid (g)	—	2,48 (0,0083%)	2,232 (0,0075%)
25 Methanol (g)	74,12	47,12	47,12
5%ige Methanollösung (g)	49,6	49,6	49,6
Intrinsic-Viskosität (dl/g)	8,3	9,2	16,3

Tabelle 3

Beispiel 3	3-A	3-B	3-C
35 Benzoylisopropylether (g)	3,0 (0,010%)	—	0,3 (0,001%)
2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-hydrochlorid (g)	—	3,0 (0,010%)	2,7 (0,009%)
40 Methanol (g)	57,0	57,0	57,0
5%ige Methanollösung (g)	60,0	60,0	60,0
Intrinsic-Viskosität (dl/g)	8,2	9,1	13,1

Tabelle 4

Beispiel 4	4-A	4-B	4-C
50 Benzoin (g)	3,0 (0,010%)	—	0,3 (0,001%)
2,2'-Azobis(2-N-phenylaminoamidinopropan) hydrochlorid (g)	—	3,0 (0,010%)	2,7 (0,009%)
Methanol (g)	57,0	57,0	57,0
55 5%ige Methanollösung (g)	60,0	60,0	60,0
Intrinsic-Viskosität (dl/g)	7,8	8,9	12,0

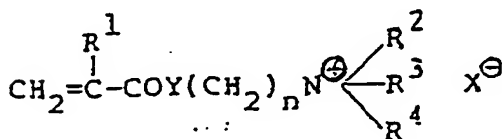
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines teilchenförmigen, wasserlöslichen Acrylpolymer mit einem hohen Molekulargewicht und geringem Restmonomergehalt, das umfaßt die kontinuierliche Zuführung einer wäßrigen Monomerlösung auf Basis eines kationischen Acrylat-Monomer, die im wesentlichen frei von gelöstem Sauerstoff ist, in Form einer dünnen Schicht auf einen sich bewegenden Träger in einer Atmosphäre, die im wesentlichen frei von Sauerstoff ist, das Bestrahlen der Schicht aus der wäßrigen Monomerlösung auf dem sich bewegenden Träger mit ultravioletten Strahlen, die kontinuierliche Abnahme des gebildeten Polymergels in Form einer Folie von dem sich bewegenden Träger und das Zerkleinern der Polymerfolie zur Herstellung der Polymerteilchen.

dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine 50 bis 80gew.-%ige wäßrige Lösung eines kationischen Acrylat-Monomers oder einer Mischung desselben mit mindestens einem wasserlöslichen Vinylmonomer, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus Acrylamid, Methacrylamid, ihren Derivaten, ethlenisch ungesättigten Carbonsäuren, ihren Alkalimetall- oder Ammoniumsalzen und ethlenisch ungesättigten Sulfonsäuren und ihren Salzen, mischt mit 0,0025 bis 0,6 Gew.-% eines Azoguanyl-Photopolymerisationsinitiators und 0,0005 bis 0,03 Gew.-% eines anderen üblichen Photopolymerisationsinitiators, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomers, wobei das Gewichtsverhältnis zwischen dem anderen üblichen Photopolymerisationsinitiator und dem Azoguanyl-Photopolymerisationsinitiator 1/5 bis 1/20 beträgt, und
- b) die wäßrige Monomerlösung in Form einer Schicht mit einer Dicke von 3 bis 18 mm kontinuierlich auf den sich bewegenden Träger aufbringt und die Schicht aus der wäßrigen Monomerlösung auf dem sich bewegenden Träger mit ultravioletten Strahlen in mindestens zwei Stufen bestrahlt zur Herstellung eines Polymers in Form einer Folie bei einer Temperatur von nicht mehr als 100° C, wobei die Bedingungen für die Bestrahlung der ersten Stufe sind:
- eine Wellenlänge von 300 bis 450 mµm, eine Bestrahlungsdauer von 30 bis 60 min und eine Bestrahlungsintensität von 10 bis 15 W/m², und die Bedingungen für die Bestrahlung der zweiten Stufe sind:
- eine Wellenlänge von 300 bis 450 mµm, eine Bestrahlungsdauer von 30 bis 60 min und eine Bestrahlungsintensität von 20 bis 30 W/m².

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als kationisches Acrylat-Monomer eine Verbindung der allgemeinen Formel verwendet wird



worin bedeuten:

R¹ ein Wasserstoffatom oder die Methylgruppe,
R² und R³ eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,

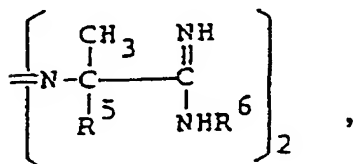
R⁴ ein Wasserstoffatom, oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, eine Hydroxyalkylgruppe oder eine Aralkylgruppe,

Y —O— oder —NH—,

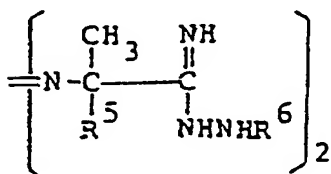
n eine ganze Zahl von 1 bis 4 und

X⁻ ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, die besteht aus einem Halogen-, Alkylsulfat-, Phosphorsäure- und Essigsäureion.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Azoguanyl-Photopolymerisationsinitiator mindestens eine Verbindung eingesetzt wird, die ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einer Verbindung der Formel



oder einer Verbindung der Formel



worin bedeuten:

R⁵ eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und

R⁶ ein Wasserstoffatom, eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine Cycloalkylgruppe mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, und ihren Salzen mit einer Mineralsäure.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Polymergel mit einer Dicke von 3 bis 18 mm kontinuierlich von dem sich bewegenden Träger heruntergenommen und

bestrahlt wird mit ultravioletten Strahlen mit einer Wellenlänge von 200 bis 600 nm für 1 bis 6 min in einer Bestrahlungsintensität von 1000 bis 2000 W/m².

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Monomer-Lösung ein nicht-ionisches oberflächenaktives Mittel in einer Menge von 0,001 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomeren, enthält.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das oberflächenaktive Mittel verwendet wird in Kombination mit mindestens einer Verbindung, die ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus einem Hypophosphit, einer Harnstoffverbindung und einem aliphatischen tertiären Amin.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung mit ultravioletten Strahlen in der ersten Stufe 30 bis 40 min lang und in der zweiten Stufe 30 bis 40 min lang in einer Bestrahlungsintensität von 20 bis 25 W/m² durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche des sich bewegenden Trägers mit einem Tetrafluorethylen/Ethylen-Copolymerfilm bedeckt ist, dessen Rückseite metallisiert ist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der sich bewegende Träger während der Bestrahlung von der Rückseite her mit Wasser gekühlt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das gebildete Polymergel im feuchten Zustand zu Stücken mit einer Seitenlänge von 3 bis 18 mm zerschnitten und zu Teilchen mit einem Durchmesser von 0,3 bis 3 mm pulverisiert wird und daß dann die Teilchen getrocknet werden, wobei die Polymerkonzentration des Polymergels, das zu Teilchen pulverisiert wird, 50 bis 85 Gew.-% beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pulverisierung der Polymerfolie unter Verwendung eines Vertikalschneiders durchgeführt wird, während kalte Luft in den Vertikalschneider eingeleitet wird.